

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-301929

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl. C08F 8/04

C08F297/04

C08J 9/28

(21)Application number : 08-075235 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1996 (72)Inventor : KUSANO MANABU

ISHII MASAO

SHINOBE NOBUO

(30)Priority

Priority number : 07 72414 Priority date : 06.03.1995 Priority country : JP

(54) POROUS CRUMB COMPRISING HYDROGENATED BLOCK
COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain porous crumbs which absorb a softener, a plasticizer or

the like within a short time, have good handleability, and can give a molded compound free from unmelted matter by steam-stripping a specified hydrogenated block copolymer.

CONSTITUTION: Porous crumbs which have a bulk density of 0.18g/cc or above, a total pore volume of 0.4cc/g or above, and a sum of the volumes of pores with pore diameters in the range of 0.14-3.9 μ m of 8% or above based on the total pore volume are obtained by heating to 40-150°C a hydrocarbon solution having a polymer concentration of 5-60wt.% and containing a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating at least 50% of the unsaturated bonds of the conjugated diene of a block copolymer composed of a block of a polymer based on a vinylaromatic compound and a block of a polymer based on a conjugated diene and having a vinylaromatic compound to conjugated diene ratio of 5-95 to 95/5 by weight, feeding the heated solution into hot water, and steam-stripping the mixture at a temperature between the boiling point of the hydrocarbon solvent or the azeotropic temperature of the hydrocarbon/ water mixture and 150°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.1999

[Date of sending the examiner's

decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3310536

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-301929

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/04	M G B		C 0 8 F 8/04	M G B
297/04	M R E		297/04	M R E
C 0 8 J 9/28	1 0 1		C 0 8 J 9/28	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-75235	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月5日	(72)発明者	草野 学 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会 社クラレ内
(31)優先権主張番号	特願平7-72414	(72)発明者	石井 正雄 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会 社クラレ内
(32)優先日	平7(1995)3月6日	(72)発明者	資延 信雄 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会 社クラレ内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムおよびその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジェンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジェンとの重量比が5/95~95/5の範囲にあるブロック共重合体の共役ジェンに基づく不飽和結合の50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の、ポリマー濃度が10~60重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を40~150℃に加熱した状態で熱水中に供給し、該炭化水素溶媒の沸点または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸温度以上、150℃以下の温度でスチームストリッピングすることによって得られる、嵩密度が0.18g/cc以上、細孔の全容積が0.4cc/g以上であり、かつ細孔径が0.14~3.9μmの範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の8%以上である多孔質クラム。

【効果】 軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収し、ハンドリング性が良好であり、かつ未溶融物のない混練成形物を与えるといった優れた性質を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも 1 個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が 5/95~95/5 の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の 50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体から構成され、嵩密度が 0.18 g/cc 以上、細孔の全容積が 0.4 cc/g 以上であり、かつ細孔径が 0.14~3.9 μ m の範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の 8%以上であることを特徴とする多孔質クラム。

【請求項 2】 少なくとも 1 個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも 1 個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が 5/95~95/5 の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の 50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の、ポリマー濃度が 5~60 重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を 40~150℃に加熱した状態で熱水中に供給し、該炭化水素溶媒の沸点または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸温度以上、150℃以下の温度でスチームストリッピングすることを特徴とする請求項 1 記載の水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収し、それらを吸収した後のハンドリング性が良好であり、かつ未溶融物のない混練成形物を与える、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体の水添物からなる多孔質クラムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体の水素添加物（以下、これを水添ブロック共重合体と略称する）は、耐候・耐熱性、耐衝撃性、柔軟性に優れるだけでなく、加硫することなしに従来の加硫ゴムと同等の強度および弾性特性を示すことから、日用雑貨品、自動車用部品、弱電部品、各種工業用品等の広範囲な分野で用いられている。

【0003】このような水添ブロック共重合体の製造方法について記載した先行文献としては、特公昭 42-8704 号公報、特公昭 42-8933 号公報、特公昭 43-6636 号公報、特公昭 48-3555 号公報、特公昭 46-7291 号公報などが挙げられる。

【0004】このような水添ブロック共重合体は、通常、炭化水素溶媒中でビニル芳香族化合物と共役ジエン

の重合を行い、得られたブロック共重合体を水素添加することによって製造される。この際、水添ブロック共重合体は溶媒に均一に溶解しているか、あるいは懸濁した状態で得られるため、該水添ブロック共重合体を炭化水素溶媒から分離し、回収する工程が必要になる。水添ブロック共重合体を炭化水素溶媒から分離し、回収する方法として種々の方法が知られているが、その一つに特公昭 57-47684 号公報、特公昭 57-53363 号公報などに記載されているような、水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液を熱水中に注入し、溶媒を水蒸気と共に留去することによってクラム状の水添ブロック共重合体を析出させるスチームトリッピング法が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかるスチームストリッピング法によって得られるクラム状の水添ブロック共重合体は、(a)適度な大きさの細孔径を有するものの、細孔の全容積が小さ過ぎるか、または細孔全体に対する特定範囲の細孔径を有する細孔の比率が小さ過ぎるために、軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収することができないとか、(b)孔径が大きくて嵩密度が低いために、軟化剤、可塑剤等を吸収した後のハンドリング性が悪かったり、ポリプロピレン、ポリエチレン等の樹脂とのコンパウンドを作製する際、未溶融物が多くなったりするとかの問題点を有している。

【0006】本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収し、ハンドリング性が良好であり、かつ未溶融物のない混練成形物を与える、などの優れた性質を有する、水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムおよびその製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題の 1 つは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも 1 つおよび共役ジエンを主体とする重合体ブロックを少なくとも 1 つ有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が 5/95~95/5 の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の 50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体から構成され、嵩密度が 0.18 g/cc 以上、細孔の全容積が 0.4 cc/g 以上であり、かつ細孔径が 0.14~3.9 μ m の範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の 8%以上であることを特徴とする多孔質クラムを提供することによって達成される。

【0008】また、本発明によれば、上記の課題の他の 1 つは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも 1 つおよび共役ジエンを主体とする重合体ブロックを少なくとも 1 つ有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が 5/95~95/5 の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合

の50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の、ポリマー濃度が5~60重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を40~150℃に加熱した状態で熱水中に供給し、該炭化水素溶媒の沸点または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸温度以上、150℃以下の温度でスチームストリッピングすることとを特徴とする上記の多孔質クラムの製造方法を提供することによって達成される。

【0009】本発明の多孔質クラムは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも1個および共役ジエンを主体とする重合体ブロックを少なくとも1個有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の50%以上が水素添加された水添ブロック共重合体から構成されている。ここで、ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5の範囲からはずれると、水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムの製造工程においてクラム同士のブロッキングを生じやすい。一方、水添率が上記の範囲をはずれると水添ブロック共重合体の耐熱性が悪く、多孔質クラムの製造時に水添ブロック共重合体の熱分解を起こしたり、また、クラムの着色や製造装置への付着を招くことがある。

【0010】このような水添ブロック共重合体の基本骨格は、例えば、一般式

(A-B)_k、

(A-B-A)_k、

(式中、Aはビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックを表し、Bはイソブレン、ブタジエン等の共役ジエンからなる重合体ブロックを表し、kは1~5の整数である)

または

[(A-B)_k]_n・X、

[(B-A)_k]_n・X、

[(A-B-A)_k]_n・X、

[(B-A)_k]_n・X

(式中、AおよびBは前記定義のとおりであり、Xは四塩化ケイ素、四塩化錫、ポリハロゲン化炭化水素、安息香酸フェニルなどのカルボン酸エステルもしくはジビニルベンゼン等のビニル化合物などのカップリング剤の残基、または多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を表し、mおよびnは1以上の整数である)で表すことができる。

【0011】本発明において、上記の水添ブロック共重合体を形成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、o-もしくはp-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニリアントラセンなどが挙げられ、特に好適にはスチレンが用いられ

る。ビニル芳香族化合物は1種のみならず2種以上を併用してもよい。

【0012】一方、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、特に好適には1,3-ブタジエンまたはイソブレンが用いられる。共役ジエンは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

【0013】また、水添ブロック共重合体は、重合体の少なくとも1つの分子鎖末端に官能基を有していてもよい。ここにいう官能基とは、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸無水物基、チオカルボキシル基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、エポキシ基、エビチオ基、スルフィド基、イソシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、水酸基等の、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズなどの原子を少なくとも1種含有する原子団のことを意味する。

【0014】かかる水添ブロック共重合体は、アニオン重合法、カチオン重合法など公知の方法で製造することができる。製造方法を具体的に示せば、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合開始剤としてビニル芳香族化合物と共役ジエンを順次重合させてブロック共重合体を形成し、次いで該ブロック共重合体を水素添加する方法が例示できる。

【0015】この際に使用される炭化水素溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘブタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上を混合して使用してもよい。

【0016】また、重合開始剤として使用される有機リチウム化合物としては、1分子中に1個以上のリチウム原子を有するリチウム化合物が使用され、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。有機リチウム化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】重合に際しては、重合速度の調整、共役ジエンからなる重合体ブロックのミクロ構造(シス、トランス、ビニル結合含有量等)の調整、ビニル芳香族化合物と共役ジエンの反応性比の調整などを目的として、ランダム化剤を使用することができる。ランダム化剤としては、ジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラ

ヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル化合物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、環状第三級アミンなどのアミン化合物；トリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホアミド等のリン系化合物などが挙げられる。

【0018】ブロック共重合体を製造する際の重合時間はモノマーが重合するのに必要な時間であればよい。また重合温度は一般に $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【0019】かくして得られる水添前のブロック共重合体の数平均分子量は、一般に $5,000\sim 1,500,000$ の範囲であり、好ましくは $10,000\sim 500,000$ の範囲である。

【0020】得られたブロック共重合体は、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭42-8933号公報、特公昭43-6636号公報などに記載された公知の方法にしたがって、該ブロック共重合体の共役ジェンに基づく不飽和結合の50%以上、好ましくは80%以上が飽和されるように水素添加される。ブロック共重合体の水素添加には重合の際に用いたのと同じ炭化水素溶媒を用いることが好ましい。また、水素添加触媒としては、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、もしくはNi、Co、Fe、Cr等の有機酸塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせたチーグラー型均一触媒を用いることができる。

【0021】かかる水素添加によって、水添ブロック共重合体は、炭化水素溶媒に溶解した溶液の形で得ることができる。

【0022】本発明の多孔質クロムは、嵩密度が 0.18g/cc 以上、細孔の全容積が 0.4cc/g 以上であり、かつ細孔径が $0.14\sim 3.9\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の8%以上であることが必要である。

【0023】多孔質クロムの嵩密度が 0.18g/cc 未満の場合には、軟化剤、可塑剤等を吸収した後のハンドリング性が悪い。嵩密度は 0.20g/cc 以上であることが好ましい。また、細孔の全容積が 0.4cc/g 未満の場合には、十分な量の軟化剤や可塑剤を吸収することができず、好ましくない。そして細孔径の分布についても、細孔径が $0.14\sim 3.9\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の容積の総和が上記の範囲をはずれると、軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収することができず、好ましくない。

【0024】また、本発明により提供される多孔質クロムは、 $0.2\sim 5\text{mm}$ の粒径範囲に属する粒子を全粒子に対して90重量%以上の割合で含有していることが好ましい。 0.2mm より粒径の小さい粒子の割合が多くなり過ぎると、該クロムの取扱いが不便になるうえ、使

用時に粉塵が発生して作業環境を悪化させるという問題が生じやすくなる。一方、 5mm より粒径の大きい粒子の割合が多くなり過ぎると、該クロムを混練機などで機械的に加工する際の工程通過性が悪くなることもある。

【0025】かかる多孔質クロムは、前記の方法などによって得られた水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液を、特定の条件下にスチームストリッピングすることによって得ることができる。スチームストリッピング処理において重要なことは、水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液におけるポリマー濃度を $5\sim 60$ 重量%、好ましくは $10\sim 50$ 重量%の範囲内に調整し、該水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液を $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ に加熱した状態で熱水中に供給し、該炭化水素溶媒の沸点、または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸温度以上、 150°C 以下の温度でスチームストリッピングすることである。

【0026】ポリマー濃度が5重量%未満の場合、水添ブロック共重合体に対する溶媒の量が多いために溶媒の除去効率が悪く、製造コスト上不利である。一方、ポリマー濃度が60重量%を超えると、溶液の粘度が高くなり過ぎて流動性が悪くなり、工程中での詰まり等のトラブルを引き起こしやすい。ポリマー濃度が5重量%未満の場合には、1段または多段のフラッシュ槽、攪拌槽、薄膜蒸発器等の型式から選ばれる濃縮器を使用して濃度の調整を行えばよく、反対にポリマー濃度が60重量%を超える場合には、炭化水素溶媒で希釈して濃度を調整すればよい。

【0027】スチームストリッピング工程に供給する水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液の温度が 40°C 未満の場合、多孔質のクロムを得ることはできるが、乾燥後のクロムの嵩密度が低く、軟化剤、可塑剤等を吸収した後のハンドリング性が悪い。また、スチームストリッピング工程に供給する水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液の温度が 150°C を超えると、得られるクロムの細孔全容積が小さくなり、軟化剤、可塑剤等の吸収量が少なくなってしまう。

【0028】また、本発明における熱水としては、通常 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲のものが使用される。

【0029】スチームストリッピングを実施する際の温度が炭化水素溶媒の沸点未満または該炭化水素溶媒と水との共沸温度未満の場合には、溶媒の除去効率が悪く、製造コスト上不利であり、一方、該温度が 150°C を超えると得られたクロムが着色する等の問題があり、さらには水添ブロック共重合体の分解を生じるおそれもある。スチームストリッピングを行う温度は通常 $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $95\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【0030】上記スチームストリッピング工程においてクロム同士の凝集を防ぐ目的で、溶媒除去槽内の熱水に界面活性剤を添加してもよい。使用しうる界面活性剤と

しては、石鹸、N-アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド等からなる各種カルボン酸塩系界面活性剤；アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンおよびアルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩等からなる各種スルホン酸塩系界面活性剤；硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩等の各種硫酸エステル塩系界面活性剤；アルキリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩等の各種リン酸エステル塩系界面活性剤などのアニオン系界面活性剤；脂肪酸アミン塩、脂肪酸第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等の各種カチオン系界面活性剤；カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤あるいはアルキルおよびアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシプロピレン系ブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のエーテル型界面活性剤；グリセリンエステルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルポリオキシエチレンエーテル等のエーテルエステル型界面活性剤；ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ポリグリセリンエステル、ソルビタンエステル、プロピレングリコールエステル、ショ糖エステル等のエステル型界面活性剤または含窒素型等の各種ノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、水添ブロック共重合体の分子形態、重合および水添溶媒等の条件に応じて適宜選択されて使用される。

【0031】なお、水添ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液の貯留槽に窒素、アルゴン等の不活性ガスを注入し、0.1～0.3 kg/cm²の圧力を負荷しておく、該溶液をスチームストリッピング工程へ供給することが容易となる。

【0032】上記のスチームストリッピング工程により、水添ブロック共重合体からなる多孔質クロムが水中に分散したスラリーが得られる。得られたスラリーに常法にしたがって乾燥処理を施すことにより、多孔質クロムを取得することができる。この際、スチームストリッピング工程で得られた含水状態のクロムの細孔に悪影響を及ぼさないような乾燥条件を設定することが重要である。この目的のためには、例えば、乾燥工程を二つに分け、第一段階で含水状態のクロムを機械的絞りにより脱水して含水率を1～60%とし、第二段階で加熱乾燥により含水率を1%未満にするという方法を採用することが好ましい。

【0033】具体的には、第一段階の脱水工程で、含水状態のクロムをロール、バンバリー式脱水機、スクリュ

ー押し機式絞り脱水機等の圧縮脱水機や遠心分離機で脱水する。この段階では、含水率を1～60%、好ましくは3～30%にすることが望まれる。この段階で含水率が60%を超える場合には、次の第二段階で乾燥される水分量が極端に多くなり、製造コスト上望ましくない。また、この段階で含水率を1%未満にするには、脱水処理に要する時間が長くなりすぎたり、脱水機による剪断力でクロムの劣化を生じるため好ましくない。

【0034】第二段階では、第一段階で得られたクロムを含水率が1%未満になるまで乾燥する。含水率が1%以上の場合、得られた多孔質クロムを単独であるいは他の樹脂とブレンドして成形する際に発泡等の問題を生じる。乾燥に用いられる装置の例としては、スクリュー押し型乾燥機、ニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機、プレートドライヤー等が挙げられる。

【0035】本発明によって提供される水添ブロック共重合体からなる多孔質クロムは、使用目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。添加剤の例としては、例えば、オイル等の軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃化剤、顔料、染料、無機充填材、有機繊維、無機繊維、カーボンブラック等が挙げられる。水添ブロック共重合体には各種の熱可塑性樹脂を配合することもでき、その例を挙げるならば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVAc)、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)等のオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等の脂肪酸ポリアミドまたはテレフタル酸と各種脂肪酸ジアミンとからなる半芳香族ポリアミド、ABS樹脂、AES樹脂、ポリプロピレンオキシド(PP0)、スチレン系樹脂等である。

【0036】これらの添加剤もしくは熱可塑性樹脂と本発明の多孔質クロムの混練は、通常の熱可塑性樹脂の混練に用いられている混練機を用いて機械的に熔融混練する方法が一般的である。混練機の例としては、単軸押し機、二軸押し機、バンバリーミキサー、二本ロール等がある。

【0037】本発明によって提供される多孔質クロムは、嵩密度が0.18 g/cc以上、細孔の全容積が0.4 cc/g以上であり、かつ細孔径が0.14～3.9 μ mの範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の8%以上であるために、軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収し、しかもこれらを吸収した後のハンドリング性が良好であり、かつ未溶融物のない混練成形物を与えるという優れた性質を有しており、シート、フィルム、射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、押し成形品等の多種多様の成形品へと成形加工し、あるいはメルトブロー法、スパンボンド法等の方法

により不織布、繊維状物を製造できるほか、各種熱可塑性樹脂の改質材としても使用することができる。具体的な用途としては、スポーツシューズ、レジャーシューズ、ファッションサンダル、皮靴等の履物用素材；製本、紙おむつ等に使われる粘・接着剤用材料；道路舗装材、防水シート、配管コーティングに使用するアスファルト改質剤；電線ケーブルの素材；テレビ、ステレオ、掃除機等の家電製品；バンパー、ボディーパネル、サイドシール等の自動車用内外装部品；工業製品；家庭用品；玩具；食肉鮮魚用トレイ、青果物バック、冷果食品容器等の食品包装材あるいは食品容器；日用雑貨あるいは工業資材等の包装材料；布帛あるいは皮革製品のラミネート剤；紙おむつなどに用いられる伸縮材料；ホース、チューブ、ベルト等の各種ゴム製品；医療用品等が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何等限定されるものではない。

【0039】実施例中、部および％は特に断らない限り重量を基準にした。また、重合体の物性は以下の方法で測定した。

【0040】（分子量）重合体のテトラヒドロフラン溶液を調製し、25℃において、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）を求めた。

（スチレン含有量）赤外線スペクトロメーター（IR）によって重合体の赤外吸収スペクトルを測定し、スチレン含有量の予め判明しているサンプルの赤外吸収スペクトルに基づいて作成した検量線と対照して重合体中のスチレン含有量を求めた。

（水添率）重合体をクロロホルムに溶解後、ヨウ化カリウムによりヨウ素価を測定し、水添率を算出した。

【0041】（クラムの嵩密度）含水率1％以下の乾燥クラム20gを200mlのメスシリンダーに詰め、メスシリンダーを3cmの高さから5回自然落下させ、その時のクラムの容積を測定し、嵩密度を算出した。例えば*

成形物外観評価結果の表示

①オイルブリード

②成形物中の残留未溶融物

③成形物の発泡状況

【0048】また、上記の成形平板から試験片を打抜き、JIS K6301に記載された方法に基づいて、破断強度および破断伸度を測定した。試験片は、JIS K6301に規定された3号形ダンベル試験片であ

*ば、クラム容積が100mlの場合の嵩密度は0.20g/ccで、クラム容積が80mlの場合の嵩密度は0.25g/ccである。

【0042】（クラムの細孔容積および細孔分布）水銀ポロシメーター〔micromeritics型オートポアー（島津製作所（株）社製）〕を使用し、水銀圧入法により測定した。

【0043】（オイル吸収性）乾燥したクラム20gを、ナイロンフィラメント製の200メッシュ濾過布で作った10cm×10cmの袋に入れ、多量のパラフィン系プロセスオイル（商品名：ダイアナプロセスオイルPW-90、出光石油化学（株）社製）中に3分間および30分間浸漬後、いずれの場合も袋ごと引上げ10分間オイル切りをした後に重量測定を行い、クラムの重量の何倍のオイルを吸収したかを算出した。3分間でのオイル吸収倍率でオイルの吸収速度を判定し、30分間でのオイル吸収倍率でオイルの吸収量を判定した。

【0044】（オイルを吸収した後のクラムのハンドリング性）上記のオイル吸収性評価において、オイル浸漬30分後にオイル吸収倍率を評価した吸油後のクラムを水平面から60度傾けたステンレス板の上に置き、クラムのずり落ち状態を目視により確認し、ずり落ちの大きさを以って押出し機にフィードし易いか否かの判定基準とし、吸油後のクラムのハンドリング性の評価とした。ずり落ちの大きいもののほどハンドリング性は良好である。

【0045】ハンドリング性の評価の表示

◎：良好、○：普通、×：不良

【0046】（成形物の物性）乾燥クラム100重量部、市販のポリプロピレン（MA-3、三菱油化（株）社製）40重量部および上記パラフィン系プロセスオイル100重量部をタンブラーで予備混合後、二軸押出し機により210℃で熔融混練してベレットを得た。得られたベレットを射出成形機を用いて、10cm×10cmの厚さ3mmの平板に成形し、成形物表面へのオイルブリードと成形物の残留未溶融物の有無、発泡状態を目視で観察した。

【0047】

◎：良好（視認されず）

○：普通（わずかに認められる）

×：不良（かなり認められる）

○：なし

×：あり

◎：良好（発泡は視認されず）

○：普通（発泡がわずかに認められる）

×：不良（発泡がかなり認められる）

り、幅5mm、標線間距離は20mmとした。なお、破断強度および破断伸度の測定は、試験速度500mm/分で実施した。

【0049】実施例 1

十分に脱水乾燥したシクロヘキサン800kgと10重量%濃度のsec-ブチルリチウムのトルエン溶液960g(sec-ブチルリチウムとして1.5モル分)を重合反応槽にフィードし、50℃に保ち攪拌した。この中に脱水乾燥したスチレン30kgを0.5kg/minのフィード速度で供給した後、攪拌しながらさらに1時間反応させた。次いで、十分脱水乾燥したイソブレン140kgを1.0kg/minのフィード速度で供給した後、さらに1時間反応させ、最後に再度スチレン30kgを供給し、1時間反応させ、数平均分子量20万、スチレン含有量30重量%のスチレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体(以下、スチレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体をSISと略記する)のシクロヘキサン溶液1,000kgを得た。SISの濃度は20重量%であった。

【0050】このSISのシクロヘキサン溶液に、SISに対して0.2重量%となる量のラネーニッケルを添加し、50kg/cm²の水素圧力下で水素添加を行い、数平均分子量20万、スチレン含有量29.8重量%、水添率が98モル%である水添SIS(以下、水添SISをSEPSと略記する)のシクロヘキサン溶液1,008kgを得た。SEPSの濃度は20.6重量%であった。

【0051】このSEPSのシクロヘキサン溶液を50℃に加熱し、SEPS溶液100gに対して0.15gとなる割合でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下これをDBSと略す)を溶解した熱水(110℃)に、100kg/hrのフィード量で供給しながら110℃でスチームストリッピングを行った。得られたスラリーを、二本ロールにより含水率45%にまで脱水した。この間、液温はスチームにより110±2℃の範囲に調整した(乾燥工程第1段階)。次いで、120℃のプレートドライヤーで加熱乾燥し、含水率0.1重量%の乾燥クラムを得た(乾燥工程第2段階)。水添ブロック共重合体の物性およびスチームストリッピング工程で採用した条件を表1に示す。

【0052】得られた乾燥クラムは、嵩密度が0.23g/cc、細孔全容積が0.80cc/gであり、細孔径が0.14~3.9μmの範囲の細孔の容積の総和は、細孔全容積に対して15%であった。このクラムを3分間および30分間オイル中に浸漬した後のオイル吸収倍率を表2に示す。また、このオイル吸収後のクラムのハンドリング性と、このクラムを使用して作製したコンパウンドから得られる成形物の外観および力学性能を表2に併せて示す。

【0053】この結果より、本実施例で得られるクラムは良好なオイル吸収性を示し、オイル吸収後のクラムのハンドリング性も良好で、しかもこのクラムを使用して得られる成形物も良好な外観と物性を示すことが分かる。

【0054】比較例 1

SEPSのシクロヘキサン溶液の加熱温度を20℃にしたこと以外は実施例1と同様の操作により、重合反応、水添反応、スチームストリッピングおよび乾燥を行い、乾燥クラムを得た。該乾燥クラムの各種物性およびこれを使用して得られる成形物の各種物性を表2に示す。

【0055】得られたクラムは嵩密度が小さく、また、細孔径が0.14~3.9μmの範囲の細孔の容積の総和は、細孔全容積に対して6%であった。この乾燥クラムはオイル吸収倍率はあるレベルを保っているが、オイル吸収後のハンドリング性が劣っている。さらに、このクラムを使用して得られる成形物はオイルのブリードが認められ、破断強度も低かった。

【0056】実施例 2

実施例1と同様の方法により、数平均分子量10万、スチレン含有量25重量%、水添率98モル%のSEPSのシクロヘキサン溶液(SEPSの濃度:24重量%)1,002kgを得た。このSEPSのシクロヘキサン溶液を80℃に加熱し、界面活性剤を含有しない熱水(110℃)に100kg/hrのフィード量で供給し、98℃にてスチームストリッピングを行った。得られたスラリーを実施例1と同様にして乾燥処理し、含水率0.1重量%の乾燥クラムを得た。この乾燥クラムは嵩密度が0.25g/ccであり、細孔全容積が0.70cc/gであり、細孔径が0.14~3.9μmの範囲の細孔の容積の総和は、細孔全容積に対して22%であった。実施例1と同様にして、このクラムおよび該クラムを使用して得られる成形物の物性を測定した。結果を表2に併せて示す。

【0057】比較例 2

SEPSのシクロヘキサン溶液の加熱温度を160℃にしたこと以外は実施例2と同様の操作により、重合反応、水添反応、スチームストリッピングおよび乾燥を行い、乾燥クラムを得た。得られた乾燥クラムは嵩密度が0.30g/ccと高かったが、細孔の全容積は0.35cc/gと小さく、細孔径が0.14~3.9μmの範囲の細孔の容積の総和は、細孔全容積に対して6%であった。このクラムの各種物性および該クラムを使用して得られる成形物の各種物性を表2に示す。このクラムは吸油量が少なく、またこのクラムを使用して得られる成形物は未溶融物が多く、外観を損なうという欠点が現れた。

【0058】実施例 3

実施例1と同様にして、数平均分子量15万、スチレン含有量35重量%、水添率97モル%の水添スチレン-イソブレンジブロック共重合体(以下水添スチレン-イソブレンジブロック共重合体をSEPと略記する)のシクロヘキサン溶液(SEP濃度:22重量%)996kgを得た。このSEPのシクロヘキサン溶液を45℃に加熱し、窒素で3.0kg/cm²に加圧して、SEP

10

20

30

40

50

溶液100gに対して0.2gとなる割合でDBSを溶解した熱水(110℃)に、100kg/hのフィード量で供給し、98℃にてスチームストリッピングを行った。得られたスラリーを実施例1と同様の方法で乾燥処理し、含水率が0.08重量%である乾燥クラムを得た。

【0059】この乾燥クラムは嵩密度が0.23g/ccであり、細孔全容積が0.60cc/gであり、細孔径が0.14~3.9μmの範囲の細孔の容積の総和は、細孔全容積に対して21%であった。実施例1と同様に、このクラムの各種物性およびこのクラムを使用して得られる成形物の各種物性を測定した。結果を表2に併せて示す。

【0060】比較例 3

SEPのシクロヘキサン溶液の加温温度を35℃にした*

表 1

	水添ブロック共重合体の仕様				スチームストリッピング工程条件				
	構造 (g)	分子量 GPC Mn ×10 ⁴	スフィン 含有量 (重量%)	水添率 (%)	水添ブロック 共重合体の 濃度(重量%)	注入時の 溶液温度 (℃)	不活性 ガスの 注入	スチームストリッピング槽内条件	
								温度 (℃)	界面活性剤 の有無
実施例 1	ABA	20	30	98	20.6	50	無	110	有
比較例 1	"	"	"	"	"	20	"	"	"
実施例 2	"	10	25	"	24.0	80	"	98	無
比較例 2	"	"	"	"	"	160	"	"	"
実施例 3	AB	15	35	97	22.0	45	有	"	有
比較例 3	"	"	"	"	"	35	"	"	"

(注) A: ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック

B: 共役ジエンからなる重合体ブロック

【0062】

※ ※ 【表2】

表 2

	乾燥後の クラムの 含水率 (%)	クラムの 嵩密度 (g/cc)	細孔の 全容積 (cc/g)	孔径が0.14 ~3.9μmであ る細孔の 割合(%)	オイル吸収性		オイル吸収 後のクラム のハンドリ ング性	成形物の物性				
					3分後の オイル吸収 倍率(%)	30分後の オイル吸収 倍率(%)		成形物外観		成形物の力学物性		
								オイル 71-1	未溶解物 の有無	発泡の 有無	破断強度 (kg/cm ²)	破断伸び (%)
実施例 1	0.1	0.23	0.80	15	3.2	4.5	◎	◎	○	◎	130	880
比較例 1	0.08	0.16	0.78	6	3.1	4.2	×	×	○	○	78	770
実施例 2	0.1	0.25	0.70	22	3.6	4.8	◎	◎	○	◎	105	850
比較例 2	0.1	0.30	0.35	6	1.6	2.3	○	×	×	◎	70	790
実施例 3	0.08	0.23	0.60	21	3.3	4.1	◎	◎	○	◎	65	250
比較例 3	0.1	0.14	0.78	4	3.5	4.3	×	×	○	○	30	180

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、嵩密度が0.18g/cc以上、細孔の全容積が0.4cc/g以上であり、かつ細孔径が0.14~3.9μmの範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の8%以上である、特定の水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムおよびその製造

* こと以外は実施例3と同様の操作により、重合反応、水添反応、スチームストリッピングおよび乾燥を行い、乾燥クラムを得た。乾燥クラムは嵩密度が0.14g/ccと小さく、細孔の全容積は0.78cc/gであったが、細孔径が0.14~3.9μmの範囲の細孔の容積の総和は、細孔全容積に対して4%であった。このクラムの各種物性およびこのクラムを使用して得られる成形物の各種物性を測定した。結果を表2に併せて示す。この乾燥クラムはオイル吸収倍率はあるレベルを保っているが、オイル吸収後のハンドリング性が劣っている。さらに、このクラムを使用して得られる成形物はオイルのブリードが認められ、また、破断強度も低かった。

【0061】

【表1】

方法が提供される。本発明によって提供される多孔質クラムは、軟化剤、可塑剤等を均一かつ短時間に吸収し、しかもこれらを吸収した後のハンドリング性が良好であり、かつ未溶解物のない混練成形物を与えるという優れた性質を有している。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平8-301929
 【公開日】平成8年11月19日(1996.11.19)
 【年通号数】公開特許公報8-3020
 【出願番号】特願平8-75235
 【国際特許分類第7版】

C08F 8/04 MGB
 297/04 MRE
 C08J 9/28 101

【F I】

C08F 8/04 MGB
 297/04 MRE
 C08J 9/28 101

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月9日(1999.6.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体から構成され、嵩密度が0.18g/cc以上、細孔の全容積が0.4cc/g以上であり、かつ細孔径が0.14~3.9μmの範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の8%以上であることを特徴とする多孔質クロム。

【請求項2】 ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の、ポリマー濃度が5~60重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を40~150℃に加熱した状態で熱水中に供給し、該炭化水素溶媒の沸点または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸温度以上、150℃以下の温度でスチームストリップングすることを特徴とする請求項1記載の多孔質クロムの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題の1つは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体から構成され、嵩密度が0.18g/cc以上、細孔の全容積が0.4cc/g以上であり、かつ細孔径が0.14~3.9μmの範囲にある細孔の容積の総和が細孔全容積の8%以上であることを特徴とする多孔質クロムを提供することによって達成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、本発明によれば、上記の課題の他の1つは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の50%以上を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の、ポリマー濃度が5~60重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を40~150℃に加熱した状態で熱水中に供給し、該炭化水素溶媒の沸点または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸温度以上、150℃以下の温度でスチームストリップングすることを特徴とする上記の多孔質クロムの製造方法

を提供することによって達成される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明の多孔質クラムは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95～95/5、好ましくは10/90～90/10の範囲にあるブロック共重合体の共役ジエンに基づく不飽和結合の50%以上が水素添加された水添ブロック共重合体から構成されている。ここで、ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物と共役ジエンとの重量比が5/95～95/5の範囲からはずれると、水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムの製造工程においてクラム同士のブロッキングを生じやすい。一方、水添率が上記の範囲をはずれると水添ブロック共重合体の耐熱性が悪く、多孔質クラムの製造時に水添ブロック共重合体の熱分解を起こしたり、また、クラムの着色や製造装置への付着を招くことがある。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】本発明によって提供される水添ブロック共重合体からなる多孔質クラムは、使用目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。添加剤の例としては、例えば、オイル等の軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃化剤、顔料、染料、無機充填材、有機繊維、無機繊維、カーボンブラック等が挙げられる。また、各種の熱可塑性樹脂を配合することもでき、その例を挙げるならば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVAc)、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)等のオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等の脂肪族ポリアミドまたはテレフタル酸と各種脂肪族ジアミンとからなる半芳香族ポリアミド、ABS樹脂、AES樹脂、ポリプロピレンオキシド(PPPO)、スチレン系樹脂等である。